(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-8805

(43)公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl.6

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

B 0 1 J 35/08

Z 8017-4G

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-176206

(22)出願日

平成5年(1993)6月23日

(71)出願人 000107387

ジャパンゴアテックス株式会社 東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号

(72)発明者 福武 素直

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ

パンゴアテックス株式会社内

(72)発明者 大橋 和彦

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ

パンゴアテックス株式会社内

(72)発明者 浦上 明

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ

パンゴアテックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属含有触媒及び触媒反応装置

(57)【要約】

【目的】 多孔質フッ素樹脂からなるペレット状担体に 触媒金属を高含有率で強固に結合させてなる触媒及び触 媒反応装置を提供する。

【構成】 多孔質フッ素樹脂からなるペレット状担体に 触媒金属を担持させたものであって、該触媒金属は、親 水性高分子を介して該ペレット状担体の少なくとも表面 部に結合していることを特徴とする金属含有触媒。原料 供給口と処理物排出口を有する容器内に、前記触媒を充 填してなる触媒反応装置。

の使用が好ましい。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質フッ素樹脂からなるペレット状担 体に触媒金属を担持させたものであって、該触媒金属 は、親水性高分子を介して該ペレット状担体の少なくと も表面部に結合していることを特徴とする金属含有触

【請求項2】 親水性高分子が、含フッ素モノマーと親 水基含有モノマーとのコポリマーである請求項1の触

ロエチレンからなるものである請求項1又は2の触媒。

【請求項4】 触媒金属が、担体表面から0.01~ 0. 1 mmまでの深さの範囲に分布している請求項1~ 3のいずれかの触媒。

【請求項5】 原料供給口と処理物排出口を有する容器 内に、請求項1~4のいずれかの触媒を充填してなる触 媒反応装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

反応装置に関するものである。

[0002]

【従来の技術】多孔質フッ素樹脂を担体として用い、こ の担体に触媒金属を担持した構造の触媒は知られている (特公昭57-45614号、特公昭59-19732 号、実開昭60-83042号、特開平3-27693 4号等)。ところで、このような触媒においては、触媒 金属は、化学めっき法、金属コロイド付着法、金属塩溶 液含浸法等の方法により、触媒担体であるフッ素樹脂に 結合されている。しかしながら、フッ素樹脂は、表面不 30 活性であり、しかも撥水性や撥油性に富むため、その樹 脂担体に多量の触媒金属を強固に結合させることは非常 に困難である。また、従来の触媒では、触媒金属は樹脂 担体の表面上に析出した構造のもので、表面から担体内 部深く分布するものではなかった。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、多孔質フッ 素樹脂からなるペレット状担体に触媒金属を高含有率で 強固に結合させてなる触媒及び触媒反応装置を提供する ことをその課題とする。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題 を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成する に至った。即ち、本発明によれば、多孔質フッ素樹脂か らなるペレット状担体に触媒金属を担持させたものであ って、該触媒金属は、親水性高分子を介して該ペレット 状担体の少なくとも表面部に結合していることを特徴と する金属含有触媒が提供される。また、本発明によれ ば、原料供給口と処理物排出口を有する容器内に、前記 触媒を充填してなる触媒反応装置が提供される。

【0005】本発明において触媒担体として用いる多孔 質フッ素樹脂は、連続した微細孔(透孔)を有するもの であればよく、その細孔を形成させる手段も特に限定さ れず、延伸や拡張、発泡、抽出等が採用される。また、 フッ素樹脂の種類は特に限定されず、各種のものが用い られる。本発明で用いる好ましいフッ素樹脂は、ポリテ トラフルオロエチレンであるが、その他、テトラフルオ ロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリ フッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等も使用し得る。 【請求項3】 多孔質フッ素樹脂が、ポリテトラフルオ 10 本発明においては、多孔質ポリテトラフルオロエチレ ン、特に延伸された多孔質ポリテトラフルオロエチレン

【0006】本発明で触媒担体として好ましく用いる多 孔質フッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレンの延伸 物からなり、平均細孔直径:50 μm以下、好ましくは 0. 1~10μm、空孔率:15~95%、好ましくは 50~95%を有するものである。このようなフッ素樹 脂については、特公昭56-45773号、特公昭56 -17216号、米国特許第4187390号に詳述さ 【産業上の利用分野】本発明は、金属含有触媒及び触媒 20 れている。触媒担体の形状は、ペレット状である。ペレ ット状担体には、例えば、円柱状、角柱状、円管状、角 管状、球形状等各種の形状のものが包含される。その担 体の寸法は、通常、直径:1~10mm、好ましくは3 ~5mm、長さ:2~20mm、好ましくは4~10m m程度である。

> 【0007】本発明で用いる担体樹脂には、その細孔内 に親水性高分子を付着結合させるが、この場合の親水性 髙分子としては、親水基を有する各種のポリマーを用い ることができる。親水基としては、ヒドロキシル基、カ ルポキシル基、スルホン基、シアノ基、ピロリドン基、 イソシアネート基、イミダゾール基、リン酸基、N-置 換されていてもよいアミド基、N-置換されていてもよ いアミノ基、スルホンアミド基等を挙げることができ る。また、またそれらの親水基の活性水素には、アルキ レンオキシド、例えばエチレンオキシドやプロピレンオ キシドが付加反応されていてもよい。

【0008】親水性高分子としては、水溶性のものも使 用可能であるが、特に、有機溶媒には可溶性を示し、水 又は水溶液に対して幾分の可溶性を示すもの、好ましく 40 は実質的に水不溶性を示すものの使用が好ましい。ま た、耐熱性、耐アルカリ性及び耐酸性にすぐれたもので あることが好ましい。

【0009】親水性高分子としては、ポリビニルアルコ ール、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリビ ニルスルホン、ポリウレタン、ポリエチレンオキシド、 でん粉、カルポキシルメチルセルロース、エチルセルロ ース、アルギン酸ソーダ、グルテン、コラーゲン、カゼ イン等の親水性を有する各種の合成及び天然高分子が使 用可能であるが、特に担体樹脂に対する付着結合性の点 50 から、含フッ素親水性高分子の使用が有利である。この

前記式中、Zはフッ素又は水素を示し、X及びYは水

素、フッ素、塩素及びトリフルオロメチル(-CF₃)

【0013】また、他の好ましいフッ素含有モノマー

(1)

*式で示すことができる。

CXY = CFZ

の中から選ばれる。

は、次の一般式で示すことができる。

ような含フッ素親水性高分子は、フッ素含有エチレン性 不飽和モノマーと、フッ素を含まない親水基含有ビニル モノマーを共重合化させることにより得ることができ る。フッ素含有モノマーとしては、例えば、テトラフル オロエチレン、フッ化ピニル、フッ化ピニリデン、モノ クロロトリフルオロエチレン、ジクロロジフルオロエチ レン、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。

【0010】好ましいフッ素含有モノマーは、次の一般*

前記式において、Rは水素、フッ素、メチル基、エチル 基、トリフルオルメチル基(CF3)又はペンタフルオ ルエチル (C₂ F₅) である。Rfは炭素数4~21のパ ーフルオロアルキル基を示す。

【0011】一方、親水基含有モノマーとしては、前記 した各種の親水基を有するピニルモノマー及びそれらの 親水基の活性水素にアルキレンオキシド、例えばエチレ 30 以下に示す如きアクリル酸やメタクリル酸のアルキレン ンオキシドやプロピレンオキシドを付加反応させたモノ※

※マーも好適のものである。酢酸ビニルのように、共重合 化後、加水分解することにより親水基含有コポリマーを 与えるものも使用される。

【0012】親水性モノマーの具体例としては、ビニル アルコール、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マ レイン酸、イタコン酸のような不飽和カルポン酸の他、 オキシド付加体が挙げられる。

CH₁=CR

| (7)

COO (C₂H₄O) nH

CH₂=CR

| (8)

COO (C₃H₆O) nH

CH₂=CR

| (9)

COO (C₃H₆O) m (C₂H₄O) nH

CH₂=CR

| (10)

CONH (CH₂)
$$_{8}$$
NH₂

前記式中、Rは水素又はメチル基であり、n及びmは1 以上の整数である。含フッ素モノマー及び親水基含有モ ノマーはいずれも一種又は二種以上であってもよい。ま た、前記含フッ森モノマーと親水基含有モノマーには、 必要に応じ、さらに、他のピニルモノマー、例えば、ア クリル酸やメタクリル酸のアルキルエステル、トリメチ ロールプロパンの如き多価アルコールとアクリル酸又は 50 きる。この場合、コポリマーに含有されるアセテート基

メタクリル酸とのエステル等を併用することができる。 【0013】本発明で好ましい親水性高分子として用い られるピニアルコールとフッ素含有モノマーとのコポリ マーは、ピニルアセテートとフッ素含有モノマーとのコ ポリマーをケン化し、コポリマーに含まれるアセテート 基をヒドロキシル基に変換することにより得ることがで 5

は、必ずしもその全てをヒドロキシル基に変換させる必要はなく、アセテート基のヒドロキシル基への変換はコポリマーが親水性を有する程度まで行えばよい。

【0014】本発明において好ましく使用される含フッ素親水性コポリマーのフッ素含有率量は、重量基準で、通常2%~60%、好ましくは10%~60%、更に好ましくは20%~60%である。含フッ素親水性コポリマーのフッ素含有率が多すぎると、耐熱性は良くなるもののポリマーの親水性が低下する。一方、フッ素含有率が少なすぎると含フッ素親水性コポリマーの担体樹脂に対する接着性が小さくなり、耐熱性も小さくなる。本発明で好ましく用いる含フッ素親水性コポリマーにおいて、その親水基当量は、一般に、45~700、好ましくは60~500、更に好ましくは60~450である。この親水基当量が45未満の場合、含フッ素親水性コポリマーの溶解度が非常に大きくなり、そのコポリマーは水で担体樹脂から溶出されやすくなり、一方、親水基当量が700より大きくなると親水性が小さくなり**

[0018]

* ぎて、担体樹脂の親水性化を達成できなくなる。

【0015】表1~表2にいくつかのコポリマーについて、そのコポリマー中の含フッ素モノマー単位のモル米、フッ素重量% (F-wt%) 及び親水基当量(Eq-W)を示す。VOHはピニルアルコールである。

【0016】なお、本明細書における親水基当盤(Eq-W)とは、コポリマーの分子量を、親水基の数で割った値である。以下に示した親水基当量は、次式により算出される。

$$E q - W = \frac{A \cdot x + B \cdot y}{}$$

式中、A・xは、含フッ素モノマーの分子量にそのモル数xをかけた値であり、一方、B・yは親水基含有モノマーの分子量にそのモル数yをかけた値である。

[0017]

【表1】

(4)

コポリマー	コポリマー	中 =	ポリマー中の	の	
	のモル比	2	フッ素モノマ	マー F-wt9	K Eq−₩
		功	位のモル%		
$(CF_2 = CF_2)x/(VOH)y$					
	X=1, Y	=40	2.4	4.2	45. 5
	1,	30	3. 2	5. 5	46.4
	1,	20	4.8	7.9	48.0
	1,	10	9.1	14.3	53
	1,	4	20	27.5	68
	1,	1	50	53. 1	143
	10,	1	91	72.8	1043
$(CF_2 = CFH)x/(VOH)y$					
	X=1,	Y=40	2.4	2.1	44.6
	1,	30	3. 2	2.8	45. 2
	1,	20	4.8	4.1	46.2
	1,	10	9.1	7.5	49
	1,	4	20	_	_
	1,	1	50	33.6	107
	10,	1	91	55.6	683
$(CFH=CH_2)x/(VOH)y$					
	X=1,	Y=40	2.4	1.1	44. 2
	1,	30	3. 2	1.4	45.6
	1,	20	4.8	2.1	45.3
	1,	10	9. 1	4.0	47.6
	1,	4	20	-	-
	1,	1	50	21. 3	89
	10,	1	91	37.8	503
			【表 2 】		
コポリマー			コポリマー中の		
	のモルと	Ł	含フッ案モノマー		-wt% Eq-1
			単位のモル	⁄%	
(AD ADAIL (/22AD)					

 $(CF_2 = CFC1)x/(VOH)y$

7					8	
	X=1,	Y=40	2.4	3. 1	46.0	
	1,	30	3. 2	4.0	46. 9	
	1,	20	4.8	5.8	48.9	
	1,	10	9.1	10.4	54.6	
	1,	4	20	_	_	
	1,	1	50	35.8	159	
	10,	1	91	47.2	1208	
$(CF_2 = CCl_2)x/(VOH)y$						
	X=1,	Y=40	2.4	2.0	46.6	
	1,	30	3. 2	2.7	47.7	
	1,	20	4.8	3.8	50.0	
	1,	10	9.1	6.7	57	
	1,	4	20	-	-	
	1,	1	50	20.8	183	
	10,	1	91	26. 3	1442	
$(CF_2 = CFCF_3)x/(VOH)y$						
	X=1,	Y=40	2.4	6. 1	46.8	
	1,	30	3. 2	7. 9	48.0	
	1,	20	4.8	11.3	50.5	
	1,	10	9. 1	19.6	58	
	1,	4	20	_	_	
	1,	1	50	59.0	193	
	10,	1	91	73.9	1543	

【0019】担体樹脂の細孔内表面に親水性高分子を付 着結合させるためには、例えば含フッ素親水性コポリマ ーを、アルコール、ケトン、エステル、アミドあるいは 炭化水素のような有機溶媒中に溶解し、その溶液中に担 体樹脂を浸漬するか、あるいはその溶液をスプレー又は ローラーを用いたコーティング法により担体樹脂内にそ の溶液を含浸させた後、乾燥させる。担体樹脂に付着結 30 合させる親水性高分子は、必ずしも担体樹脂全体である 必要はなく、担体樹脂表面部、例えば、担体樹脂表面か ら深さ0.01~0.1mm程度の範囲であることがで きる。このようにして、親水性高分子が内表面に付着 し、水が微細孔内に浸入することが可能となる親水性担 体樹脂が得られる。担体樹脂に対する親水性高分子の付 着量は、担体樹脂の親水性を高めるのに十分な量であれ ばよく、使用する担体樹脂の多孔性等により変化する が、通常、親水性高分子の付着した担体樹脂の重量に対 して、1.5~10重量%、好ましくは2~6重量%で ある。

【0020】また、親水性担体樹脂は、これに含フッ素 モノマーと親水基に変換可能な酢酸ビニルのような疎水 性モノマーからなるコポリマーの有機溶媒溶液を含浸さ せた後、乾燥し、次いでそのアセテート基の少なくとも 一部を親水基に変換することにより製造することもでき る。

【0021】前記のようにして得られる親水性担体樹脂 は、親水性高分子が細孔内表面に膜状又は粒子状に結合

種の水溶液が浸入できるようになる。親水性高分子の親 水基当量を適度な範囲に規定し、高分子の水に対する溶 解性をコントロールすることにより、高分子そのものの 担体樹脂からの溶離を防ぐことできる。含フッ素親水性 コポリマーの担体樹脂への付着結合力は、他の親水性高 分子に比較して、そのコポリマー中のフッ素原子の作用 によって強力なものとなり、その耐久性も安定した状態 で長期間にわたって維持される。

【0022】本発明の触媒は、前記のようにして得られ る細孔内表面に親水性髙分子が付着結合した担持樹脂 に、その親水性高分子を介して触媒金属を結合させる。 触媒金属の結合法としては、化学めっき法、金属コロイ ド溶液を含浸させた後乾燥する方法、金属溶液を含浸さ せた後乾燥する方法等の従来公知の触媒金属担持方法を 採用することができる。本発明の触媒担体は、その細孔 内表面が親水性に形成されていることから、従来公知の 40 方法を容易に採用することができる。本発明の触媒担体 に対する金属の結合は、特に、化学めっき法により行う のが好ましく、以下、この方法について詳述する。

【0023】親水性高分子の付着結合された担体樹脂に 対して化学めっき法により金属を結合させるには、担体 樹脂に化学めっき用の予備処理を施した後、化学めっき 処理を行う。これらの予備処理及び化学めっき処理の各 工程は、従来公知の方法に従って行えばよい。即ち、予 備処理工程においては、担体樹脂の細孔内表面に、化学 めっきの触媒となる貴金属を付着させる。貴金属として している構造を有する。これにより細孔内には水及び各 50 は、パラジウムや、白金、金等が用いられるが、好まし a

くはパラジウムである。この貴金属の付辞方法としては、例えば、担体樹脂を塩化スズ (II) の水溶液に浸漬した後、水洗し、塩化パラジウム水溶液に浸漬し、次いで水洗する方法を採用することができる。このような化学めっき用の予備処理はよく知られている技術である。

【0024】次に、前記のようにして化学めっき用の予備処理を行った担体樹脂は、これを化学めっき液中に浸漬して化学めっき処理を施す。化学めっき液は、一般的には、金属、還元剤、錯化剤、緩衝剤、安定剤等を含む。この場合、還元剤としては、次亜リン酸ナトリウム、水素化ほう素ナトリウム、アミノボラン、ホルマリン、ヒドラジン等が採用され、錯化剤や緩衝剤としては、ギ酸、酢酸、コハク酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グリシン、エチレンジアミン、EDTA、トリエタノールアミン、酒石酸ナトリウム・カリウムなどが採用される。

【0025】めっき用金属は触媒金属として作用するもので、このような金属としては後記する各種のものが挙げられ、好ましいめっき用金属としては、例えば、金、 20 銀、白金、ロジウム、ニッケル、コバルト、タングステン、飼、亜鉛、鉄等の各種の金属や、それらの合金を挙げることができる。担体樹脂に合金を結合させる場合には、めっき液に添加する金属塩として、所望する合金に対応する成分組成の金属塩を用いればよい。担体樹脂に対して白金や金、それらの合金、あるいはその他の化学めっきにより結合させるのが困難な金属を結合させるには、担体樹脂に対して、コバルトやニッケル、銅等の化学めっきにより容易に結合し得る金属をあらかじめ結合させ、次いでこの担体樹脂に対して化学めっき処理や電 30 気めっき処理を行うのが好ましい。

【0026】担体樹脂に対して白金又は白金を含む合金を化学めっきにより結合させる場合、還元剤として塩酸ヒドラジンを使用することにより、容易に化学めっき処理を実施することができる。還元剤として塩酸ヒドラジンを用いる場合には、白金合金、例えば、白金ーイリジウム、白金ーロジウム等の金属を容易に結合させることができる。白金イオンを含む化学めっき液の代表的成分組成を示すと次の通りである。

塩化白金酸 : 3×1/10°~7×1/10°モル/ 40

塩酸ヒドラジン: 0. 1~0. 3モル/1

pH : 3~4

温度 :30℃~40℃

【0027】また、本発明で用いる化学めっき法としては、複合めっき法を採用することもできる。この複合めっき法は、金属の酸化物や、窒化物、炭化物等の微粉末を含有する金属を付着させる方法で、めっき液としてそれら微粉末を均一に分散させたものを用いる。

【0028】触媒金属としては、従来公知の各種のもの 50 孔率は以下の式を用いて算出した。

10

が用いられ、一般的には遷移金属が用いられる。このよ うな触媒金属としては、例えば、Cu、Ag、Zn、C d. In. Ti. Zr. Sn. Sb. Bi. V. Nb. Cr. Mo. W. Mn. Re. Fe. Co. Ni. R u、Rh、Pd、Os、Ir、Pt等各種の金属を挙げ ることができる。これらの金属又はその合金は、前記し たような化学めっき法等の金属担持法により担体樹脂に 結合させることができる。また、触媒金属は、金属状態 であることができる他、酸化物や硫化物等の各種の化合 物形態であることができる。化合物形態の触媒金属は、 担体樹脂に結合された金属に、所望する化合物形態に対 応するガス状や液体状の反応剤を反応させることによっ て得ることができる。触媒金属の担持量は、金属換算量 で、全触媒に対し、0.005~5wt%、好ましくは 0. 1~1wt%である。触媒金属は、担体樹脂の少な くとも表面部、好ましくは、表面から0.01~0.1 mmまでの深さの範囲に分布させるのがよい。触媒金属 が担体樹脂の表面のみに存在させると触媒金属が担体樹 脂表面から脱離しやすくなり、一方、担体樹脂の表面か ら余りにも深い位置に存在させても、触媒活性は格別向 上しない。触媒の平均細孔径は、0.01~10μm、 触媒の空孔率は10~95%の範囲であることができ る。

【0029】本発明の金属含有触媒は、通常、固定床方 式の反応装置に充填使用される。例えば、本発明の触媒 は、これを原料供給口と処理物排出口を有する容器内に 充填することにより、構造の簡単な触媒反応装置を得る ことができる。また、多孔質容器内に触媒を充填するこ とによっても、構造の簡単な触媒反応装置とすることが できる。このような装置の場合は、これを被処理液中に 沈め、被処理液をその多孔質容器壁から内部に透過さ せ、触媒と接触させることによって触媒反応を行うこと ができる。反応容器の材質は、フッ素樹脂、フッ素樹脂 を表面にコーティングしたプラスチック、金属、又はセ ラミックス、ステンレススチール等の耐食性の材料から なるものが好ましい。本発明の触媒及び触媒反応装置は 各種の触媒反応に適用することができ、特に、水中や、 親水性有機溶剤中、水と有機溶剤との混合物中での触媒 反応や、水蒸気/水系での触媒反応、水蒸気中での触媒 反応、ガス中での触媒反応等に対して有利に適用され

[0030]

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明 する。なお、担体樹脂に関する特性は以下のようにして 求めた。

(1) 空孔率

親水性高分子を付着結合させる以前の担体樹脂の空孔率はその密度を測定して得た。担体樹脂(ポリテフトラフルオロエチレン)の密度は2.2g/cm³である。空 A家は以下の式を用いて質出した

空孔率= (2. 2-サンプル密度) ÷ 2. 2×100 親水性高分子を付着結合させた後の担体樹脂の空孔率の 計算においては、密度として2.2g/cm3の替りに 2. 1 g/c m³を採用した。

(2) 耐熱性

耐熱性は担体樹脂を試験温度に制御した空気オーブン中 に所定時間置いた後、親水性を下記に従って測定するこ とにより求める。

(3) 耐酸、耐アルカリ及び耐溶剤性

て、その親水性を下記に従って測定する。

(4) 親水性

初期親水性は高さ5 c mのところから水滴を担体樹脂表 面に落し、水滴が吸収されるまでにかかる時間を測定す ることにより求める。親水性は次のように評価する。

A:1秒以内に吸収

B:自然に吸収

C:加圧してのみ吸収

D:吸収されないが接触角は減少

E:吸収されない。即ち、水を撥ねる。このE評価は多 20 孔性フッ素樹脂に特有である。

【0031】参考例1

テトラフロロエチレン/ビニルアルコール共重合体(テ トラフロロエチレン/ピニルアルコール共重合体のケン 化合物;ケン化度100%;フッ素含量27重量%;水 酸基含量14.5ミリモル/g)の2gを1リットルの メタノールに溶かし、0.2重量%メタノール溶液を調 製した。空孔率80%の多孔質フッ素樹脂(ポリテトラ フルオロエチレン)からなる円柱状ペレット(直径:3 mm、長さ:5mm)を上記メタノール溶液中に浸漬し 30 を以下の温度、時間で加熱処理した後、親水性試験を行 て含浸した後、50℃で5分間乾燥した。同様な工程を*

*5回繰返し、親水性がA評価の親水性多孔質樹脂ペレッ トを得た。このものの空孔率は70%、細孔直径は0. 2 µmであった。耐熱温度120℃において、この良好 な親水性は24時間後も維持されていたが、135℃に おいては親水性は失なわれた。

12

【0032】また、このペレットを水中に浸漬したとこ ろ、水中への物質の溶解は起らなかった(コポリマーの 溶出なし)。沸騰水中に浸漬した場合も変化は見られな かった。上記のペレットは、12規定塩酸(室温)や1 担体樹脂を液中に浸漬し、乾燥した後の担体樹脂につい 10 規定塩酸 (80℃) などの酸に対し高い耐酸性を示し、 また、5規定水酸化ナトリウム(室温)や1規定水酸化 ナトリウム (80℃) などのアルカリに対しても高い耐 アルカリ性を示した。

【0033】参考例2

テトラフロロエチレン/酢酸ビニルコポリマーをメチル エチルケトンに溶かし、0.3重量%溶液を調製した。 参考例1で示した樹脂ペレットを上記溶液で含浸した 後、60℃で5分間乾燥した。同様な工程を5回繰返し た。得られたペレットをナトリウムメトキシド含有エタ ノール中に浸漬して30分加熱処理してケン化を行った 後、ケン化処理した親水性ペレットを水洗した。このペ レットは実施例1のペレットと同様な特性を示した。

【0034】参考比較例1

実施例1で示したペレットを界面活性剤としての5重量 %のイソプロパノール (3 M社製 FC-93) で20 分間含浸し、次いで室温で乾燥して親水性ペレットを得 た。このペレットの安定性は悪く、このペレットを水中 に浸漬するだけでその親水性は失われた。

【0035】(耐熱性)参考例1で得た親水性ペレット ったところ、次の結果を得た。

温度	時間	親水性試験結果
100℃	3 0 時間	Α
120℃	5時間	B(60秒後に吸収)
120℃	2 4 時間	B(60秒後に吸収)
120℃	4 8 時間	B (120秒後に吸収)
120℃	2時間	C又はD
150℃	2 4 時間	D
200℃	1時間	D

【0036】(耐酸化性)参考例1で得た親水性ペレッ 40%後、親水性試験を行ったとろ、次の結果を得た。 トを以下に示す酸化条件下に以下に示す時間浸漬した※

酸化剤	温度	時間	親水性試験結果
1 N塩酸	80℃	2 時間	Α
3 N硝酸	室温	350時間	Α
2N硝酸	室温	1 時間	Α

【0037】(耐アルカリ性)参考例1で得た親水性ペ レットを以下に示すアルカリ性条件下で以下に示す時間 浸漬した後、親水性試験を行ったところ、以下の結果を 得た。

アルカリ	温度	時間	親水性試験結果
1N水酸化ナトリウム	80℃	1時間	Α
1 N水酸化十5川ウム	ያ ሰ የ	5 時期	D

1.3

6N水酸化ナトリウム 室温

【0038】 実施例1

空孔率:80%、平均細孔径:0.2 μmの多孔質フッ **案樹脂ペレット(ポリテトラフルオロエチレンペレッ** ト、直径3mm、長さ:5mm) をアセトンに5分間浸 して脱脂洗浄する。テトラフルオロエチレン/ピニルア ルコール共重合体(テトラフルオロエチレン/酢酸ピニ ル共重合体のケン化物、ケン化度:100%、フッ素含 有率:27重量%、水酸基含有率14.5mmol/ の溶液を脱脂洗浄した上記ペレットに含浸させ、60℃ で5分間乾燥させた後水に浸した。このペレットを、塩 酸で酸性にした塩化スズ(II) SnC 14の水溶液に室 温で2分間浸して、Sn (II) イオンを表面に吸着さ せ、水洗する。次に、塩化パラジウムPdClsの酸性 水溶液にこのペレットを室温で2分間浸し、微量のパラ ジウムを表面に析出させ、水洗する。その後、80℃に 保った無機電解ニッケルめっき浴((株)高純度化学研 究所製、NI-201) に1分間浸し、ペレットをニッ ケルめっきした。このペレットにおけるニッケル含有率 20 は1.0wt%であった。

【0039】実施例2

実施例1で示したペレットをアセトンに5分間浸して脱 脂洗浄する。テトラフルオロエチレン/ビニルアルコー ル共重合体(テトラフルオロエチレン/酢酸ピニル共重 合体のケン化物、ケン化度:100%、フッ素含有率: 27重量%、水酸基含有率14.5mmol/g)の2 gをメチルアルコール1リットルに溶解し、この溶液を 脱脂洗浄した上記ペレットに含浸させ、80℃で5分間 乾燥させた後水に浸した。このペレットを、塩酸で酸性 30 にした塩化スズ (II) SnCl₄の水溶液に室温で2 分間浸して、Sn(II)イオンを表面に吸着させ、水洗 する。次に、塩化パラジウムР d C 14の酸性水溶液に このペレットを室温で2分間浸し、微量のパラジウムを 表面に析出させ、水洗する。0.9gの塩酸ヒドラジン を溶かした100mlの水溶液に塩化白金酸6水和物 0. 26gを加えためっき液に、このペレットを40℃ で120分間浸漬して白金めっきした。このペレットに おける白金含有率は0.5wt%であった。

【0040】 実施例3

実施例1で得られたニッケルめっきされたペレットを、 85℃に保った無電解金めっき浴((株)高純度化学研 究所製、K-24N)に30分浸し、金めっきをした。 このペレットにおける金含有量は0.1wt%であり、 ニッケル含有量は0.1wt%であった。

【0041】次に、実施例2で得られた白金めっきペレ

36時間

(8)

ットの耐熱性、耐アルカリ性及び耐酸性の評価を以下の ようにして行った。

(耐熱性) 260℃で5時間加熱しても、めっき付着強 度及びペレットには全く変化が見られなかった。

(耐アルカリ性) 1N水酸化ナトリウム中で80℃、1 2時間加熱しても、めっき付着強度及びペレットには全 く変化が見られなかった。

(耐酸性) 12 N硝酸中で、室温、12時間保持して g) の2gをメチルアルコール1リットルに溶解し、こ 10 も、めっき付着強度及びベレットには全く変化が見られ なかった。

【0042】 実施例4

図1に示す触媒装置を用いて、水中に含まれるアンモニ アの接触分解反応を行った。図1に示した触媒反応装置 はポリテトラフルオロエチレン製のもので、容器本体1 とそれに付設した原料供給管2と、処理物排出管3を備 えたもので、その容器内部には、実施例2で得た白金め っきペレットFをネットの袋に入れて充填した。この触 媒反応装置に、ライン4を介して、10wt%のアンモ ニアを含む水溶液を200℃に加熱した気/液混合物の 状態で導入し、ライン5を介して処理物を排出した。こ の場合の反応条件は以下の通りである。

- (1) 反応温度:200℃
- (2) 反応圧力: 1. 5 kg/cm2G
- (3) 反応時間:10分

以上のようにして、水溶液中のアンモニアを分解したと ころ、48時間目での処理液中のアンモニア濃度は0. 001wt%であった。

[0043]

【発明の効果】本発明の触媒は、多孔質フッ素樹脂担体 の少なくとも表面部に多量の触媒金属を親水性高分子を 介して強固に付着結合させた構造を有するもので、その 細孔内部は親水性を有する。従って、本発明の触媒を用 いることにより、水や親水性有機溶媒中あるいはそれら 液体の蒸気中に含まれている反応成分の触媒反応を円滑 に進行させることができる。しかも、本発明の触媒は、 耐アルカリ性、耐酸性にすぐれており、その触媒寿命は 長い。

【図面の簡単な説明】

【図1】触媒反応装置の構造図を示す。

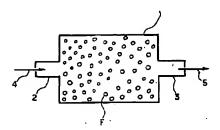
【符号の説明】

- 1 容器本体
- 2 原料供給管
- 3 処理物排出管
- F 触媒

Patent provided by Sughres Mion, PLLC - http://www.sughrue.com

14

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 冲野 浩一

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャパンゴアテックス株式会社内